

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-186103

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/18
C23C 16/52
H01L 21/205
H01L 21/316
H01L 27/04
H01L 21/822
H01L 27/108
H01L 21/8242

(21)Application number : 06-326972

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 28.12.1994

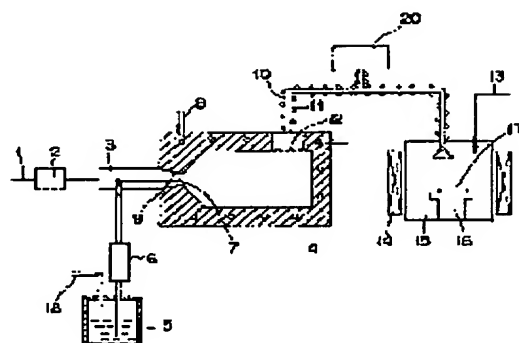
(72)Inventor : KAWAHARA TAKAAKI
SANKOU MIKIO
MAKITA TETSUO
YUKI AKIMASA

(54) DEPOSITING APPARATUS FOR THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain means for supplying CVD material vapor of stable composition at the time of film formation to a reaction chamber and forming a thin film of high quality on a board in a CVD apparatus using the CVD material of liquid.

CONSTITUTION: In a CVD apparatus, a mass spectrometer 20 for detecting the concentration of vaporized CVD material is provided, and the sampling unit of the spectrometer 20 is arranged oppositely to a material gas transporting tube 10 for transporting the material from a vaporizer 4 to a reaction chamber 15. Thus, Ba, Sr and Ti concentrations of the material vapor supplied to the chamber 15 are analyzed by the spectrometer 20, so controlled that the composition of the material coincides with a target value based on it, and a thin film of high quality is formed on a board.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number] 3335492
[Date of registration] 02.08.2002
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(18)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-186103

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl.⁶

H01L 21/31

C23C 16/18

16/52

識別記号

B

庁内整理番号

7735-4M

F1

技術表示箇所

H01L 27/04

27/10

C

651

審査請求 未請求 請求項の数21 O.L. (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-326972

(22)出願日

平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

(72)発明者 川原 孝昭

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 山内 幹雄

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 崎田 哲郎

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(74)代理人 井理士 高田 守 (外4名)

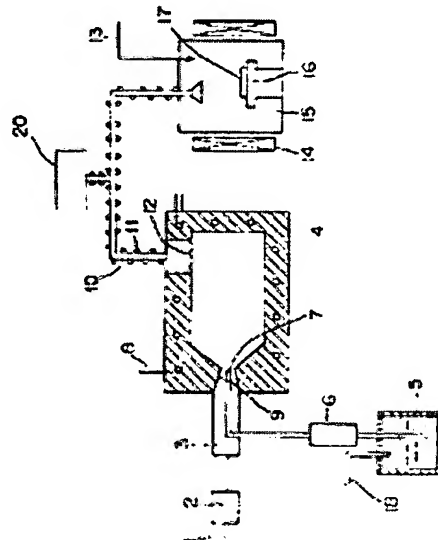
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜の堆積装置

(57)【要約】

【目的】 液体のCVD原料を使用するCVD装置に対して、成膜時に安定した組成のCVD原料蒸気を反応室へ供給することができ、高品質な薄膜を基板上に形成することができる手段を得ることを目的とする。

【構成】 CVD装置には、気化したCVD原料の濃度を検出する質量分析計20が設けられ、該質量分析計20のサンプリング部が、CVD原料を気化器4から反応室15へ輸送する原料ガス輸送管10に臨んで配置されている。かくして、質量分析計20によって、反応室15に供給されるCVD原料蒸気中のBa、Sr、Ti濃度が分析され、これに基づいてCVD原料の組成が目標値と一致するように制御され、基板上に高品質な薄膜が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、気化した CVD 原料の濃度を検出する質量分析計が設けられ、該質量分析計のサンプリング部が気化器と反応室との間の CVD 原料供給系に臨んで配置されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 2】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、気化した CVD 原料の濃度を検出する光吸収セルが設けられ、該光吸収セルのサンプリング部が気化器と反応室との間の CVD 原料供給系に臨んで配置されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 3】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、気化器に供給される液体の CVD 原料を霧化させる霧化機構が設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 4】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、上記気化器が、円筒形に形成されるとともに、CVD 原料が該気化器の接線方向に導入されるように形成されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 5】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、上記気化器が、取り替えが可能な内壁を備えていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 6】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD

D 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、気化器に洗浄液を供給する洗浄液供給系と、気化器を開閉することなく気化器内壁を上記洗浄液で洗浄する洗浄機構とが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 7】 有機金属錯体を溶媒に溶解させてなる CVD 原料を保持する原料容器と、該 CVD 原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された CVD 原料を加熱して気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、気化器を開閉することなく気化器内壁をスパッタエッチ洗浄する洗浄機構が設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 8】 請求項 7 に記載された薄膜の堆積装置において、気化器内壁及び気化器上板が、基板上に形成される薄膜と同一の材質の材料でコーティングされていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 9】 液体の CVD 原料を保持する原料容器と、該原料容器内の CVD 原料を気化部へ液体のまま供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された液体の CVD 原料を高温にして気化させる気化器と、気化した CVD 原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有する CVD 法による薄膜の堆積装置において、反応室上に恒温ボックスが設けられ、気化器と気化器から反応室への配管とが上記恒温ボックス内に収容されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 10】 請求項 9 に記載された薄膜の堆積装置において、内面に高温の N₂ ガスが吹き付けられる KBr 製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記 KBr 製窓を通して反応室外から赤外線を照射し、薄膜の形成を継続しつつ赤外吸収分光 (FT-IR) 分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 11】 請求項 9 に記載された薄膜の堆積装置において、内面に高温の N₂ ガスが吹き付けられる Be 製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記 Be 製窓を通して反応室外から X 線を照射し、薄膜の形成を継続しつつ蛍光 X 線 (XRF) 分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 12】 請求項 9 に記載された薄膜の堆積装置において、

内面に高温のN₂ガスが吹き付けられる石英製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記石英製窓を通して反応室外から偏光した光を照射し、薄膜の形成を継続しつつ表面光吸収法(SPA法)分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 13】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、反応室の排気部に、CVD原料からの分解生成物を検出する質量分析計(QMS)を備えた排気分析システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 14】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、基板を支持するサセプタが窒化ホウ素(BN)でつくられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 15】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、基板の温度を検出する熱電対が基板を支持するサセプタの外周部に配置されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 16】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、反応室内の放散板の温度を制御するヒータが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 17】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、反応室の内壁が中空部を有する二重構造とされ、上記中空部に冷却媒体を供給する冷却手段が設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 18】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、反応室の内壁がSiO₂で被覆されていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 19】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、所定の回数の薄膜形成が行われる毎に、バブリングによりTEOSを反応室内に供給するTEOS供給システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 20】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、所定の回数の薄膜形成が行われる毎に、バブリングによりHFを反応室内に供給するHF供給システムが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【請求項 21】 請求項 9に記載された薄膜の堆積装置において、反応室の底部に、交換可能な発塵抑制用メッシュが設けられていることを特徴とする薄膜の堆積装置。

【産業上の利用分野】 本発明は、CVD(Chemical Vapor Deposition、化学気相堆積)法により基板上に各種の薄膜を形成する薄膜の堆積装置に関するものであって、とくに該堆積装置を構成する気化器及び反応室の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体メモリーやデバイスの集積化が急速に進んでおり、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)では、3年間にビット数が4倍になるといった急激なペースである。これはデバイスの高速化、低消費電力化、低コスト化等を図るためである。しかしながら、いかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量をもたなければならない。このため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要があるが、従来より用いられているSiO₂材料では薄膜化がすでに限界に達している。そこで、材料を誘電率の高いものに置き換えてキャパシタの容量を高めるといった手法が試みられ、このため高誘電率材料を利用するための研究が最近注目を集めている。

【0003】 このようなキャパシタ用材料に要求される特性としては、上記のように高誘電率でありかつ十分な薄膜化が可能であることと、リーク電流が小さいこととが最も重要である。すなわち、高誘電率材料を用いた上で、膜厚をできる限り薄くし、かつリーク電流をできるだけ少なくする必要がある。一般的には、膜厚をSiO₂換算膜厚で1nm以下にし、1.1V印加時のリーク電流密度を10⁻⁸A/cm²のオーダー以下にすることが大きな開発目標とされている。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、チタン酸ストロンチウムあるいはチタン酸バリウム等の酸化物系誘電体膜が各種成膜法を用いて種々検討されている。一般に、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜を形成するには、複雑な形状の物体への付き回りが良好なCVD法による成膜がプロセス上非常に有利である。しかしながら、現時点ではCVD用原料として安定で良好な気化特性を備えたものが存在しないということが大きな問題となっている。これは、主としてCVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジビロイルメタン(DPM)化合物の加熱による気化特性が良好でないことによる。したがって、原料に起因するこのような欠点のために、性能が良好でかつ作製再現性のよい誘電体薄膜を形成する技術は未だ確立されていない現状にある。

【0004】 このような状況下において、本発明者らは、従来の固体原料をテトラヒドロフラン(THF)という有機溶剤に溶解してなる気化性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案している(特願平4-252836号)。しかしながら、本発明者らが、このようなCVD原料を用いて、SiO₂膜作製用などの従来の液体原料用のCVD法による薄膜の堆積装置(以下、これを液体原

【発明の詳細な説明】

【0001】

料用CVD装置というを用いて誘電体膜の作製を試みたところ、装置上種々の問題点があることがわかった。

【0005】図23は、従来技術による液体原料用CVD装置の概略構造を示す模式図である。なお、ここでは液体のCVD原料として固体原料であるSr(DPM)2をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた溶液を使用し、かつTTP[Ti(O- C_3H_7)₄]及びO₂を使用して基板上にチタン酸ストロンチウム[SrTiO₃]膜を成膜する例について説明する。図23において、1は希釈ガス管であり、2は希釈ガス量調整器であり、3は接続管であり、4は気化器であり、5は液体原料容器であり、6は液体原料供給器であり、18は加圧管であり、7は噴霧ノズルであり、8は気化器用の加熱ヒータであり、9は絞り部であり、10は原料ガス輸送管であり、11は原料ガス輸送管用の加熱ヒータであり、12は原料ガス供給孔であり、13は反応ガス供給管であり、14は反応室用の加熱ヒータであり、15は反応室であり、16は加熱ステージであり、17はシリコン等の成膜基板である。

【0006】次に、図23に示すCVD装置の動作について説明する。気化器4がヒータ8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、希釈ガス量調整器2により一定流量で希釈用不活性ガスを噴霧ノズル7周辺より気化器4内に噴出させる。ここで液体原料供給器6より一定流量で液体のCVD原料[Sr(DPM)2/THF]を供給すると、この液体のCVD原料は噴霧ノズル7の先端のエッチ部で周囲の高速の希釈ガス流れによって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15に輸送され、バブリングにより供給されるTi原料TTP[Ti(O- C_3H_7)₄]や酸化ガス(例えば、O₂、N₂O)と混合される。混合ガスは、一定圧力に保たれた反応室15に導入され、加熱ステージ16により加熱された基板17の表面にCVD反応によるST膜[SrTiO₃]を形成する。なお薄膜形成に寄与しなかった混合ガスは、排気部(排気ライン)より真空ポンプを介して外部に排出される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなCVD原料を用いて上記のような従来の液体原料用CVD装置で薄膜の形成を行なう場合、次に述べるような問題があった。

(1) 250℃に保持された気化器内で気化したCVD原料ガスを凝縮・分解させずに反応室へ供給するには、気化器から反応室までの配管を250℃で均一に保温する必要がある。そこで、SUS製のチューブ及びバルブからなる配管をリボンヒーターで250℃に保温しているが、リボンヒーターから外気への放熱量が多いので熱効率が悪い、あるいは配管各部における温度均一性が悪いなどといった問題があった。

【0008】(2) 液体原料を用いたCVD法により得られるBST膜は、原料劣化等の原因のため組成・膜質に関して良好な再現性を得にくいといった問題があった。これは、適当なin-situモニタリングシステムがないからである。

【0009】(3) 反応室内で基板を支持するサセプタは従来よりC(カーボン)でつくられているが、この場合60枚程度の基板(ウエハ)上に成膜を行なうと、カーボンの酸化のためにサセプタが劣化し、基板の温度が不均一になってしまい、また成膜の回数を重ねる度に基板の温度が変化してしまうなどといった問題があった。

【0010】(4) 放散板の温度は、加熱ステージからの輻射熱量とガスヘッド上の冷却水への放熱量とによって決まるが、これらを自由にコントロールすることができないといった問題があった。

【0011】(5) 気化器で気化したCVD原料ガスは、反応ガスと混合され放散板を通過して基板上で成膜反応を行なうが、成膜に寄与しない反応生成物が反応室内壁等に付着し、これに起因して基板上に異物がつくことがあるといった問題があった。

【0012】(6) 反応室底面は比較的温度が低く、成膜に寄与しない反応生成物が凝縮して該底面に付着しやすい。そして、この底面に堆積した異物が、反応室を真空に引いたり大気圧に戻す際に舞い上がり、これに起因して基板上に異物がつくことがあるといった問題があった。

【0013】(7) 気化器で気化されて反応室に送り込まれるCVD原料の組成比が不安定なため、これに伴って基板上に形成される薄膜の組成比も不安定になるといった問題があった。

【0014】(8) 液体のCVD原料は気化器の内壁に衝突して気化されるので、気化器内壁に原料残渣物が付着し、この付着物の粉が散らばり原料とともに反応室内に混入するといった問題があった。

【0015】(9) 気化器内壁に原料残渣物が付着して汚れた場合、気化器内壁を洗浄するのが不便であるといった問題があった。

【0016】本発明は、従来の液体原料用CVD装置、とくに有機金属化合物を用いるCVD装置における上記のような問題点を解決するためになされたものであって、液体のCVD原料の気化時及び成膜中において、気化したCVD原料を安定して反応室へ供給することができ、反応生成物の凝縮等による発塵等を防止することができ、さらには組成ずれの無い高質な薄膜を基板上に精度良く形成することができる手段を得ることを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達するため、本発明の第1の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD

原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化したCVD原料の濃度を検出する質量分析計が設けられ、該質量分析計のサンプリング部が気化器と反応室との間のCVD原料供給系に臨んで配置されていることを特徴とする。

【0018】本発明の第2の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化したCVD原料の濃度を検出する光吸収セルが設けられ、該光吸収セルのサンプリング部が気化器と反応室との間のCVD原料供給系に臨んで配置されていることを特徴とする。

【0019】本発明の第3の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化器に供給される液体のCVD原料を霧化させる霧化機構が設けられていることを特徴とする。

【0020】本発明の第4の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記気化器が、円筒形に形成されるとともに、CVD原料が該気化器の撹拌方向に導入されるように形成されていることを特徴とする。

【0021】本発明の第5の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記気化器が、取り替えが可能な内室を備えていることを特徴とする。

【0022】本発明の第6の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化器に洗浄液を供給する洗浄液供給系と、気

化器を開閉することなく気化器内室を上記洗浄液で洗浄する洗浄機構とが設けられていることを特徴とする。

【0023】本発明の第7の態様は、有機金属錯体を溶媒に溶解させてなるCVD原料を保持する原料容器と、該CVD原料を定量供給する液体供給器と、該液体供給器から供給されたCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化器を開閉することなく気化器内室をスパッタエッチ洗浄する洗浄機構が設けられていることを特徴とする。

【0024】本発明の第8の態様は、上記第7の態様にかかる薄膜の堆積装置において、気化器内室及び気化器上板が、基板上に形成される薄膜と同一の材質の材料でコーティングされていることを特徴とする。

【0025】本発明の第9の態様は、液体のCVD原料を保持する原料容器と、該原料容器内のCVD原料を気化部へ液体のまま供給する液体供給器と、該液体供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、反応室上に恒温ボックスが設けられ、気化器と気化器から反応室への配管とが上記恒温ボックス内に収容されていることを特徴とする。

【0026】本発明の第10の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、内面に高温のN₂ガスが吹き付けられるKBr製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記KBr製窓を通して反応室外から赤外線を照射し、薄膜の形成を継続しつつ赤外吸収分光(F-TIR)分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする。

【0027】本発明の第11の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、内面に高温のN₂ガスが吹き付けられるBe製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記Be製窓を通して反応室外からX線を照射し、薄膜の形成を継続しつつ蛍光X線(XRF)分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする。

【0028】本発明の第12の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、内面に高温のN₂ガスが吹き付けられる石英製窓が反応室に設けられ、反応室内で形成中の薄膜に上記石英製窓を通して反応室外から偏光した光を照射し、薄膜の形成を継続しつつ表面光吸収法(SPA法)分析により該薄膜の膜質を分析する膜質分析システムが設けられていることを特徴とする。

【0029】本発明の第13の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、反応室の排気部に、CVD原料からの分解生成物量を検出する質量分析計(QMS)を備えた排気分析システムが設けられていることを特徴とする。

【0030】本発明の第14の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、基板を支持するサセプタが窒化ホウ素(BN)でつくられていることを特徴とする。

【0031】本発明の第15の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、基板の温度を検出する熱電対が基板を支持するサセプタの外周部に配置されていることを特徴とする。

【0032】本発明の第16の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、反応室内の拡散板の温度を制御するヒータが設けられていることを特徴とする。

【0033】本発明の第17の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、反応室の内壁が中空部を有する二重構造とされ、上記中空部に冷却媒体を供給する冷却手段が設けられていることを特徴とする。

【0034】本発明の第18の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、反応室の内壁がSiO₂で被覆されていることを特徴とする。

【0035】本発明の第19の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、所定の回数の薄膜形成が行われる毎に、パブリックによりTEOSを反応室内に供給するTEOS供給システムが設けられていることを特徴とする。

【0036】本発明の第20の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、所定の回数の薄膜形成が行われる毎に、パブリックによりHFを反応室内に供給するHF供給システムが設けられていることを特徴とする。

【0037】本発明の第21の態様は、上記第9の態様にかかる薄膜の堆積装置において、反応室の底部に、交換可能な発塵抑制用メッシュが設けられていることを特徴とする。

【0038】

【作用】本発明の第1の態様によれば、質量分析計によって成膜時に気化器から反応室内に送り込まれるCVD原料の濃度が常時モニタリングされ、液体供給器(流量コントローラ)を自動制御して膜組成比を調整することが可能となる。

【0039】本発明の第2の態様によれば、光吸収セル(F-T-R)によって成膜時に気化器から反応室内に送り込まれるCVD原料の濃度が常時モニタリングされ、液体供給器(流量コントローラ)を自動制御して膜組成比を調整することが可能となる。

【0040】本発明の第3の態様によれば、霧化機構によって液体のCVD原料が気化器に入る前に霧化させられるので、液体のCVD原料が気化器に入る前に均一な微粒滴となる。

【0041】本発明の第4の態様によれば、気化器が円筒形とされ、液体のCVD原料がキャリアガスとともに

稼働方向(円周方向)に導入されるので、気化したCVD原料を気化器の中心軸方向に排出すれば、気化残渣などの発塵物が気化器内壁に付着する。

【0042】本発明の第5の態様によれば、気化器には取り替え可能な内壁が設けられているので、成膜終了後に内壁を取り替えることにより、気化器内壁の付着物を除去することができる。

【0043】本発明の第6の態様によれば、成膜終了後に気化器内に洗浄液を供給して、気化器を開閉することなくその内壁を洗浄することができる。

【0044】本発明の第7の態様によれば、気化器の内壁に平板電極板を設けて成膜終了後にプラズマを発生させるなどして、気化器内壁をスパッタエッチ洗浄するようにしているので、気化器を開閉することなくその内壁を洗浄することができる。

【0045】本発明の第8の態様によれば、基本的には上記第7の態様と同様の作用が生じる。さらに、気化器内壁及び気化器上板が、基板上に形成される薄膜と同一の材質の材料でコーティングされているので、スパッタエッチ洗浄が促進される。

【0046】本発明の第9の態様によれば、気化器と気化器から反応室までの配管とがすべて反応室上の恒温ボックス内に納められるので、システムがシンプル化されるとともに、熱効率が高められる。

【0047】本発明の第10の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、成膜中の膜質が赤外線分光(F-T-R)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となる。

【0048】本発明の第11の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、成膜中の膜質が蛍光X線(XRF)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となる。

【0049】本発明の第12の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、成膜中の膜質が表面光吸収法(SPA法)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となる。

【0050】本発明の第13の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、排気部に設けられた質量分析計(QMS)によりTHF、Sr(DPM)2等のCVD原料からの分解生成物量が検出(モニタリング)されるので、原料供給量の異常等が即座に検知される。

【0051】本発明の第14の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、従来はC(カーボン)でつくられていたサセプタを耐酸化性の高いBNでつくるようにしたので、サセプタの劣化が抑制される。

【0052】本発明の第15の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、従来はヒータ表面に設置していた熱電対をサブタ内に設けているので、基板に近い位置での温度モニタリングが可能となる。

【0053】本発明の第16の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、拡散板にヒータが設けられ、拡散板の温度制御が可能となるので、いかなる成膜条件下においても、拡散板の温度を気化器の温度と一致させることができる。

【0054】本発明の第17の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、反応室内壁が二重構造とされ、その内部に冷却媒体が導入されるので、反応室内壁が冷却され、反応生成物等が反応室内壁で凝縮され、発塵が抑制される。

【0055】本発明の第18の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、反応室内壁がSiO₂で被覆されるので、反応生成物等が反応室内壁に付着しにくくなり、発塵が抑制される。

【0056】本発明の第19の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、所定の回数の薄膜形成が行われる毎にパブリングによりTEOSが反応室内に供給され、これによって反応室内壁がSiO₂で被覆されるので、反応生成物等が反応室内壁に付着しにくくなり、発塵が抑制される。

【0057】本発明の第20の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、所定の回数の薄膜形成が行われる毎にパブリングによりHFが反応室内に供給され、これによって反応室内壁が洗浄されるので、発塵が抑制される。

【0058】本発明の第21の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の作用が生じる。さらに、反応室底部に交換可能な発塵抑制用メッシュが設けられるので、発塵が抑制される。

【0059】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。＜第1実施例＞まず、本発明の第1実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。この第1実施例では、CVD原料として固体原料であるBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた溶液を用い、(Ba, Sr) TiO₃[BST]薄膜を基板の上に成膜する例を示す。なお、前記の従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。

【0060】図1は、本発明の第1実施例にかかるCVD法による薄膜の堆積装置(CVD装置)の概略構成図である。図1において、20は気化器4と反応室15の間の原料ガス輸送管10に臨んでサンプリング部が設けられた質量分析計である。その他の構成は、図23に示す従来のCVD装置と同様である。

【0061】次に、このCVD装置の動作について説明

する。このCVD装置における成膜の手順は従来技術と同様である。そして、成膜中に、気化器4で気化され原料ガス輸送管10を経て反応室15に供給されるCVD原料とキャリアガスとの混合気の一部をサンプリングし、これを質量分析計20で分析(モニタリング)する。図8に、Sr系原料のSr(DPM)₂分子を質量分析計で測定した際に得られる信号の一例を示す。図8に示すデータにおいて、マスナンバー $m/z=397$ の信号強度と、検出量が既知のキャリアガスN₂($m/z=28$)あるいはAr($m/z=40$)の信号強度の比からSrの濃度を算定することができる。また、Ba、Tiの濃度も同様に算定することができる。このようにして算定されたBa、Sr、Ti濃度に基づいて液体原料供給器6のマスフローコントローラを調整し、目標とするCVD原料の流量を決定する。

【0062】以上の説明のとおり、第1実施例にかかるCVD装置では、気化器4と反応室15との間の配管に質量分析計20を設けているので、成膜中に反応室15に供給されるCVD原料中のBa、Sr、Ti濃度をモニタリングすることができる。これにより基板上に形成される薄膜(BST膜)中のBaとSrとTiの比を安定化させることができる。

【0063】＜第2実施例＞以下、本発明の第2実施例を添付の図面に基いて具体的に説明する。この第2実施例では、CVD原料として固体原料であるBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた溶液を用い、BST薄膜を成膜する例を示す。なお、前記の従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。図2は、第2実施例にかかるCVD装置の概略構成図である。図2において、21は赤外線吸収分析(F-TIR)装置の光源であり、22～25はKBr製窓であり、26は赤外線吸収管であり、27はF-TIR装置の光源21から出た赤外光線であり、28と29とはそれぞれF-TIR装置の分光器と検知器とであり、30～35は開閉バルブであり、36は赤外線吸収管26にN₂ガスを供給するN₂ガス供給管であり、37は赤外線吸収管26を真空引きするための排気管である。

【0064】次に、このCVD装置の動作について説明する。まず、開閉バルブ30、31を閉じる。そして、開閉バルブ33を閉じる一方、開閉バルブ34を開いて排気管37から赤外線吸収管26を真空引きする。十分に真空引きが行われた後で開閉バルブ34を閉じる。次に、開閉バルブ32、35を閉じる一方、開閉バルブ30、31を開いて気化器4で気化されたCVD原料が赤外線吸収管26を通過して反応室15に導入されるようにする。F-TIRの光源21から出た赤外光線27は赤外線吸収管26内のCVD原料中を通過して分光器28及び検知器29で検知される。図9(a)～(c)に、それぞれTHFにBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂

を溶かした溶液の赤外吸収スペクトルの一例を示す。図9において、Ba(DPM)2とSr(DPM)2とは1450cm⁻¹の吸収ピークから、TiO(DPM)2は1520cm⁻¹あるいは650cm⁻¹の吸収ピークからそれぞれモル濃度を算定することができる。さらに、キャリアガスN2の流量を考慮するとBa(DPM)2、Sr(DPM)2、TiO(DPM)2の供給量を算定することができる。このようにして算定されたBa、Sr、Ti濃度に基づいて液体原料供給器6のマスフローコントローラを調整し、目標とするCVD原料の流量を決定する。なお、赤外吸収管26は加熱されて原料ガス輸送管10と同一温度に保たれている。また、KBr製薬22、25の原料残渣物の付着による曇りを防止するため、これらの内側にもう一重のKBr製薬23、24が設けられている。内側のKBr製薬23、24は外側のKBr製薬22、25よりも高温になるのでCVD原料蒸気の凝縮が発生しない。測定が終了したら開閉バルブ34を開き、赤外吸収管26を十分に真空引きした後、開閉バルブ34を閉じる一方開閉バルブ33を開いてN2を赤外吸収管26内に導入する。なお、通常の成膜時には開閉バルブ30、31を閉じる一方、開閉バルブ32、35を開いて従来の技術と同じ手順で成膜を行う。

【0065】以上の説明のとおり、第2実施例にかかるCVD装置では、気化器4と反応室15との間に赤外吸収管26を設けているので、赤外線吸収分析法により、成膜中に反応室15に供給されるCVD原料の濃度をモニタリングすることができる。これによりBST膜中のBaとSrとTiの比が安定化される。

【0066】<第3実施例>以下、本発明の第3実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。図3は、第3実施例にかかるCVD装置の概略構成図である。図3において、38は液体原料供給器6と液体原料容器5との間に設けられたコンプレッサーであり、7aは圧力露化用ノズルである。

【0067】次に、このCVD装置の動作について説明する。液体原料容器5から供給される、例えばBa(DPM)2を0.1mol/literの濃度でTHFに溶解させた溶液からなる液体のCVD原料が、コンプレッサー38により2～5気圧に加圧され、液体原料供給器6を経て圧力露化用ノズル7aにより露化される。露化されて露状になった液体のCVD原料は気化器4で容易に加熱・気化され残渣を発生することなく反応室15に導入される。

【0068】以上の説明のとおり、第3実施例にかかるCVD装置では、液体のCVD原料が気化器4で気化する前に露化されるので、気化器4内に発生する残渣を低減することができる。

【0069】<第4実施例>以下、本発明の第4実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。図4は、第4実施例にかかるCVD装置の気化器まわりの概略構

成図である。図4において、39は円筒形の気化器であり、40は該円筒の接線方向(円周方向)に液体のCVD原料とキャリアガスを吹き込むノズルであり、41は円筒形の気化器39の中心軸方向からCVD原料ガスを排気する原料ガス輸送管である。また、42はノズル40から勢いよく気化器39に吹き込まれた液体のCVD原料及びキャリアガスの混合流れ(スワール)である。

【0070】次に、このCVD装置の動作について説明する。ノズル40から気化器39内に不活性なキャリアガスとともに勢いよく接線方向吹き込まれた液体のCVD原料は遠心力により円筒形の気化器39の内壁に沿って流されながら気化し、気化したCVD原料蒸気は中央部の排気管41に吸い込まれた後反応室15に導入される。このとき、気化器4内で塵埃いしは粉が発生しても、これらは遠心力により気化器39の内壁に付着され、中央の排気管41から反応室15に退入することが抑制される。

【0071】以上の説明のとおり、第4実施例にかかるCVD装置では、発生した塵埃いしは粉が気化器内壁に付着するので、気化器39内での発塵が抑制され、反応室15への塵埃いしは粉の退入が防止される。

【0072】<第5実施例>以下、本発明の第5実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。図5は、第5実施例にかかるCVD装置の概略構成図である。図5において、43は気化器4の内壁に設けられた取り外し可能な内壁板である。

【0073】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、成膜終了後に、気化器4の上半分をはずし、内壁板43を交換する。これにより気化器内壁に付着した原料残渣物を容易に除去することができる。

【0074】以上の説明のとおり、第5実施例にかかるCVD装置では、成膜後に内壁板43を交換することで気化器内を容易に浄化できるので、メンテナンス時間が短くなりスループットが上昇する。

【0075】<第6実施例>以下、本発明の第6実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。図6は、第6実施例にかかるCVD装置の概略構成図である。図6において、44は例えばTHFなどの洗浄液を保持する洗浄液容器であり、45は加圧管であり、46～48は開閉バルブであり、49は気化器4を真空引きするための排気ポンプである。

【0076】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、成膜終了後に、開閉バルブ47を閉じる一方、開閉バルブ46を開いて気化器4内に洗浄液を注入しながら排気ポンプ49で気化器4内を真空引きする。これにより、気化器内壁に付着している原料残渣物が洗浄液により分解され、排気ポンプ49で気化器外に吸い出される。

【0077】以上の説明のとおり、第6実施例にかかる

ＣＶＤ装置では、成膜後に気化器内部に洗浄液を注ぎ、排気ポンプ４９で真空引きすることにより、気化器を開閉することなく容易に気化器内部を浄化することができる。なお、洗浄液としてフッ酸水溶液を使うことも効果的である。この場合は、気化器４の材料としてステンレス、銅などの耐酸性の強いものを用いるのがよい。

【００７８】＜第７実施例＞以下、本発明の第７実施例を添付の図面を参照しつつ具体的に説明する。図７は、第７実施例にかかるＣＶＤ装置の気化器まわりの概略構成図である。図７において、５０は内面をＴｉでコーティングされた導電性の気化器下板であり、５１は気化器下板５０を加熱するための絶縁体に包まれた気化器下板用ヒータであり、５２は高周波用電源であり、５３は導電性の気化器上板であり、５４は内面をＴｉでコーティングされた気化器上板用加熱ヒータであり、５５は原料ガス輸送管であり、５６は原料ガス輸送管用の加熱ヒータであり、５７は放電ガス供給管であり、５８は気化器４の排気管であり、５９は液体原料供給管であり、６０及び６１は配管５７～５９を埋め込んだ絶縁体材料である。

【００７９】次に、このＣＶＤ装置の動作について説明する。このＣＶＤ装置では、成膜終了後に、排気管５８により気化器内を十分に真空引きした後、放電ガス供給管５７から放電ガスを流入させ、高周波用電源５２をＯＮにする。そうすると、気化器上板５３と気化器下板５０とを電極とする放電が起こり、プラズマが発生する。そして、このプラズマにより気化器内壁に付着した原料残渣物がスパッタで除去される。このとき、気化器４の内面がＴｉで覆われているので、スパッタにより内壁の一部がＢＳＴ膜のコンタミ成分になる心配はない。

【００８０】以上の説明のとおり、第７実施例にかかるＣＶＤ装置では、成膜後にプラズマを発生させてスパッタエッチすることにより、気化器４を開閉せずに気化器内壁を洗浄することができる。

【００８１】＜第８実施例＞以下、本発明の第８実施例を添付の図面に基いて具体的に説明する。ここでは、液体のＣＶＤ原料として固体原料であるＢa(DPM)2、Sr(DPM)2、TiO(DPM)2をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた溶液を用い、O2及びN2Oを使用して基板上に(Ba,Sr)TiO3(BST)膜を成膜する例を示す。なお、上記の従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。

【００８２】図１０は、第８実施例にかかるＣＶＤ装置の概略構成図である。図１０において、７１はベント側バルブであり、７２は反応室側バルブであり、７３は原料ガス用ベントラインであり、７４は恒温ボックスであり、７５はミキサーであり、７６は拡散板であり、７７はサセプタであり、７８はリフレクタであり、７９は熱電対である。

【００８３】次に、このＣＶＤ装置の動作について説明

する。従来は、例えば図２３に示すように、気化器４が反応室１５の周辺に配置されていたが、第８実施例においては、気化器４が反応室１５の上に設置された恒温ボックス７４内に配置され、気化器４から反応室１５までの配管がすべて恒温ボックス７４内に納められている。これらの配管はリボンヒーターにより昇温させるようになっており、恒温ボックス７４はその内壁が断熱材で形成されている。液体のＣＶＤ原料(Ba(DPM)2、Sr(DPM)2、TiO(DPM)2+THF)とキャリアガス(N2ガス)とは原料ガス輸送管１０から気化器４に供給され、気化器４の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化したＣＶＤ原料ガスはまず、ベント側バルブ７１を開状態とする一方反応室側バルブ７２を開状態とすることによりベント側へ流れていく。その後、ベント側バルブ７１を開状態に変更する一方反応室側バルブ７２を開状態に変更することによりＣＶＤ原料ガスを反応室側へ流す。これにより、ＣＶＤ原料ガスがミキサー７５内で酸化ガス(例えば、O2、N2O)と混合され、加熱ステージ１６によって加熱された成膜基板１７表面に、ＣＶＤ反応によりＢＳＴ膜の成膜が開始される。

【００８４】以上の説明の通り、第８実施例にかかるＣＶＤ装置では、気化器４及び気化器４から反応室１５までの配管がすべて反応室上の恒温ボックス７４内に納められるので、液体原料気化システムがシンプル化される。また、気化器４から反応室１５までの配管温度を比較的容易に均一にすることができる。さらに、恒温ボックス内壁が断熱材で形成されているので、リボンヒーターからの放熱量が少なくなり、熱効率が高められる。

【００８５】＜第９実施例＞以下、本発明の第９実施例を図１１に示すＣＶＤ装置を参照しつつ具体的に説明する。図１１において、８０は１Ｒ光源であり、８１は偏光子であり、８２は１Ｒ光(偏光)であり、８３は１Ｒ光検知器であり、８４は１Ｒ光を透過する窓(KBr等)であり、８５はパージ用N2ガスであり、８６はカバーである。

【００８６】次に、このＣＶＤ装置の動作について説明する。ここで、成膜中の薄膜表面への入射光と薄膜表面上の光の入射点に立てた法線とにより形成される面を入射面と呼び、その面内で振動する光を平行偏光(P波)と呼ぶことにする。この平行偏光は入射光の電氣ベクトルと反射光のそれとが薄膜表面で強め合い、薄膜表面に垂直な定常振動電場をつくる。そして、薄膜の成分分子にこの定常波が作用し、光は吸収を受ける。ここで、反応室内壁とカバー８６との間にはパージ用N2ガス８５が流されており、これによってＣＶＤ原料ガスやその分解生成物の窓８４への付着が防止される。成膜中、薄膜表面での光の吸収をin-situに観察し、成膜が再現性よく行われているかどうかをモニターする。また、成膜反応機構を推定することによって、成膜パラメーターを制御し、より高品質なＢＳＴ膜を形成することが可能とな

る。

【0087】以上の説明の通り、第9実施例にかかるCVD装置では、成膜過程中に、薄膜の膜質をin situに赤外吸収分光(F-TIR)分析により分析することができるシステムを備えているので、再現性よく成膜を行うことができ、しかも成膜反応機構を推定することができ、成膜パラメーターを制御してより高品質なBST膜を得ることができる。

【0088】<第10実施例>以下、本発明の第10実施例を図12に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図12において、87はX線管であり、88は連続X線であり、89は薄膜中の元素の特性X線であり、90は分光された特性X線であり、91はX線用窓(Be等)であり、92は分光結晶であり、93は検出器であり、94はゴニオメーターである。

【0089】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、成膜中の薄膜上にX線管87で発生した連続X線88を照射すると、薄膜中の原子のK、L殻の電子をはじき飛ばし(光電効果)、はじき飛ばされた電子は原子外にたたき出される。このようにして原子は励起状態になる。K殻又はL殻にできた空位に、それより外殻から電子が落ち込み、励起状態から定常状態に戻る。このとき、外殻と空位を作っていた内殻(この場合は、K殻又はL殻)のエネルギー差に相当するX線が照射される。これが薄膜中の元素の特性X線89である。X線用窓91にはBe等を使用することができ、分光結晶92とゴニオメーター94内の検出器93との角度を調整することにより特性X線90を検出し、成膜時にin situに組成分析を行う。in situで分析している組成が目標値と異なる場合は、原料溶液の供給量を調節する。

【0090】以上の説明の通り、第10実施例にかかるCVD装置では、成膜過程中に膜組成をin situにXRF分析を行うことができるシステムを備えているので、再現性よく成膜を行うことができ、しかも成膜反応機構を推定することができ、成膜パラメーターを制御してより高品質なBST膜を得ることができる。

【0091】<第11実施例>以下、本発明の第11実施例を図13に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図13において、95はXeランプであり、96はp偏光であり、97は合成石英窓であり、98は光検出器である。

【0092】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置で用いられている表面光吸収法(Surface-Photo Absorption, SPA)は、Brewster角に近い入射角で、入射面内に偏光した光(p偏光)96を成膜しつつある薄膜表面にあて、その反射光強度をモニターするものである。SPA法の特徴は光の強度のみをモニターするという点である。窓97の材料には合成石英を使用し、第9実施例の場合と同様に、窓97には

パージ用N₂ガス85が流されており、原料ガス及び分解生成物の窓への付着が防止される。

【0093】以上の説明の通り、第11実施例にかかるCVD装置では、成膜過程中に膜組成をin situにSPA分析を行うことができるシステムを備えているので、再現性よく成膜を行うことができ、しかも成膜反応機構を推定することができ、成膜パラメーターを制御してより高品質なBST膜を得ることができる。

【0094】<第12実施例>以下、本発明の第12実施例を図14に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図14において、99は質量分析計(QMS)であり、100はオリフィス加熱用ヒータである。

【0095】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、反応室15の排気部と排気用ロータリーポンプとの間に質量分析計99を設置し、排気ガスの分解生成物の分析を行う。オリフィス100は径0.3mmのものを使用しており、低温で蒸気圧の低いCVD原料ガスはこのオリフィス100で詰まりやすい。そこで、オリフィス用加熱ヒータでオリフィス100を250℃まで加熱し、詰まりの発生を防止するようにしている。

【0096】以上の説明の通り、第12実施例にかかるCVD装置では、成膜中の排気部の原料ガス及び分解生成物をin situに分析することができるので、再現性よく原料ガスが供給されているかどうかを確認することができ、しかも成膜反応機構を推定できるので、再現性のよい成膜を行うことができ、成膜パラメーターを制御して高品質なBST膜を得ることができる。

【0097】<第13実施例>以下、本発明の第13実施例を図15に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図15において、101はBN製サセプタである。

【0098】次に、このCVD装置の動作について説明する。従来は、C(カーボン)製サセプタ上に配置した基盤(ウエハ)上にBST膜の成膜を行っていたが、この場合高温の酸素雰囲気中でCが徐々に酸化されて変質してゆく。そこで、サセプタをBN(窒化硼素)製にして、耐酸化性を高め変質を起こしにくくしている。また、Cの熱伝導率が0.08cal/cm・sec・℃であるのに対し、BNの熱伝導率は0.06cal/cm・sec・℃であり、両者は大差ないので、基盤上の温度分布も従来と同程度となる。

【0099】以上の説明の通り、第13実施例にかかるCVD装置では、サセプタ101を耐酸化性があり、かつ高熱伝導率のBN製としているので、サセプタ101が劣化せず、長期的に安定した再現性のよい成膜が実現される。

【0100】<第14実施例>以下、本発明の第14実施例を図16に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図16において、102はサセプタ77に設置

した熱電対である。

【0101】次に、このCVD装置の動作について説明する。従来のCVD装置では、加熱ステージの底面に設置された熱電対により温度測定を行い、この信号に基づいて加熱ステージへの加熱を行っていた。しかしながら、このようにすると、サセプタがC(カーボン)製の場合にはこれを高温の酸素雰囲気中に長期間放置しておくことで劣化してしまうので、熱電対が同じ温度を示しているにもかかわらずサセプタ表面即ち基板表面温度が異なってくることになる。そこで、第14実施例にかかるこのCVD装置では、熱電対102の設置場所をサセプタ77の外周部に変更した。

【0102】以上の説明の通り、第14実施例にかかるCVD装置では、熱電対102の設置場所をサセプタ77の周辺に変更しているので、基板17に近い場所での温度モニターが可能となり、常に同じウエハ温度を保ちながら長期的に安定した再現性の良好な成膜が実現される。

【0103】<第15実施例>以下、本発明の第15実施例を図17に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図17において、103は拡散板用ヒータであり、104は冷却水である。

【0104】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、拡散板76の温度は、加熱ステージ16からの輻射熱及び冷却水104への放熱によって決定される。そこで輻射熱量が少ないとき等に供給熱量を補充するため、拡散板76の周囲4ヶ所に拡散板用ヒータ103を設置した。よって、いかなる成膜条件においても、拡散板76の温度コントロールが可能である。

【0105】以上の説明の通り、第15実施例にかかるCVD装置では、拡散板76の周囲4ヶ所に拡散板用ヒータ103を設置しているので、いかなる成膜条件においても、拡散板76の温度を気化器4と同じ温度(例えば、250℃)に制御することができる。

【0106】<第16実施例>以下、本発明の第16実施例を図18に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図18において、105は冷却水出口であり、106は冷却水入口であり、107は冷却水である。

【0107】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、反応室15の内壁を二重構造とし、その中空部に冷却水入口106から冷却水107を注入し冷却水出口105から出す。これによって、反応室内壁が常温以下となり、蒸気圧の低い原料ガスや反応生成物が反応室内壁で凝縮する。なお、冷却水の代わりに液体窒素(77°K)あるいは液体ヘリウム(4°K)の蒸気でもよい。

【0108】以上の説明の通り、第16実施例にかかるCVD装置では、反応室内壁を二重構造とし、その内側を冷却することによって、蒸気圧の低い原料ガスや反応

生成物を反応室内壁に凝縮させることができ、発塵等が抑制され、長期的に安定した連続成膜が可能となる。

【0109】<第17実施例>以下、本発明の第17実施例を図19に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図19において、108はSiO₂で被覆された反応室内壁である。

【0110】次に、このCVD装置の動作について説明する。本発明者らは、液体原料を用いたCVD法によるBST成膜においては、基板材料依存性があることを見出している。すなわち、PtやPoly-Siの表面よりはSiO₂の表面の方がCVD-BST膜の成膜速度が小さいといった基板材料依存性がある。そこで、反応室内壁108をすべてSiO₂で被覆した。

【0111】以上の説明の通り、第17実施例にかかるCVD装置では、反応室内壁108をすべてSiO₂で被覆しているので、反応室内壁108への付着物が減少して発塵が抑制され、長期的に安定した再現性の良好な成膜が可能となる。

【0112】<第18実施例>以下、本発明の第18実施例を図20に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図20において、109はパブリック用窒素ガスであり、110はTEOSパプラーであり、111は自動圧力制御装置(Auto-Pressure-Controller, APC)であり、112は120℃保温配管である。

【0113】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、第17実施例の場合と同様に、反応室内壁がSiO₂で被覆され、これによって反応室内壁への付着物が減少し、発塵量が抑制される。しかしながら、BST膜の成膜を重ねる度に徐々にSiO₂上に原料ガスあるいはその反応生成物が付着し、表面のSiO₂が覆われてしまう。そこで60枚程度成膜を行う毎にTEOSパプラー110からパブリック用窒素ガス109により反応室内へTEOSをパブリックし、反応室内壁を再度SiO₂で被覆する。TEOSパプラー110から反応室15までの経路でのTEOSの凝縮を防ぐために、配管112の温度を120℃以上に設定する。

【0114】以上の説明の通り、第18実施例にかかるCVD装置では、60枚程度成膜を行う毎に、TEOSパプラー110からパブリック用窒素ガス109により反応室内へTEOSがパブリックされ、常時反応室内壁がSiO₂で被覆され、反応室内壁への付着物が減少し発塵の量が抑制され、長期的に安定した再現性の良好な成膜が可能となる。

【0115】<第19実施例>以下、本発明の第19実施例を図21に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図21において、113はHFパプラーである。

【0116】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、60枚程度成膜を行う毎にHFパプラー113からパブリック用窒素ガス109

により反応室内へHFをバブリングして反応室内壁を洗浄する。

【0117】以上の説明の通り、第19実施例にかかるCVD装置では、HFにより反応室内壁を洗浄することができ、発塵の量が抑制され、長期的に安定した再現性の良好な成膜が可能となる。

【0118】<第20実施例>以下、本発明の第20実施例を図22に示すCVD装置を参照しつつ具体的に説明する。図22において、114は発塵抑制用メッシュである。

【0119】次に、このCVD装置の動作について説明する。このCVD装置では、反応室底部に発塵抑制用メッシュ114が設置され、排気部に流出するガスはこの発塵抑制用メッシュ114を通過するが、低温で蒸気圧の低い原料ガスや反応生成物がこの発塵抑制用メッシュ114により大部分捕獲される。また、この発塵抑制用メッシュ114は交換可能であり数十枚成膜する度に交換することにより、従来排気部に貯まっていた異物を除去することができ、発塵量を低減することができる。

【0120】以上の説明の通り、第20実施例にかかるCVD装置では、反応室底部に発塵抑制用メッシュ114を設置しているため、数十枚成膜する度に交換することにより、従来排気部に貯まっていた異物を除去することができ、発塵量を低減することができる。

【0121】

【発明の効果】本発明の第1の態様によれば、質量分析計によって成膜時に気化器から反応室内に送り込まれるCVD原料の濃度が常時モニタリングされるので、液体供給器(流量コントローラ)を自動制御して膜組成比を調整することが可能となり、薄膜の組成比が安定する。

【0122】本発明の第2の態様によれば、光吸収セル(FT-IR)によって成膜時に気化器から反応室内に送り込まれるCVD原料の濃度が常時モニタリングされるので、液体供給器(流量コントローラ)を自動制御して膜組成比を調整することが可能となり、薄膜の組成比が安定する。

【0123】本発明の第3の態様によれば、霧化機構によって液体のCVD原料が気化器に入る前に霧化させられるので、液体のCVD原料が気化器に入る前に均一な微粒滴となり、気化器内壁における原料残渣量が低減される。

【0124】本発明の第4の態様によれば、気化器が円筒形とされ、液体のCVD原料がキャリアガスとともに接線方向(円周方向)に導入されるので、気化したCVD原料を気化器の中心軸方向に排出すれば、気化残渣などの発塵物が気化器内壁に付着し、このため発塵物の反応室への混入が防止される。

【0125】本発明の第5の態様によれば、気化器には取り替え可能な内壁が設けられているので、成膜終了後に内壁を取り替えることにより、気化器内壁の付着物を

除去することができ、該付着物の除去が容易化される。

【0126】本発明の第6の態様によれば、成膜終了後に気化器内に洗浄液を供給して、気化器を開閉することなくその内壁を洗浄することができ、異物(コンタミネーション)の反応室への混入が防止される。

【0127】本発明の第7の態様によれば、気化器の内壁に平板電極板を設けて成膜終了後にプラズマを発生させるなどして、気化器内壁をスパッタエッチ洗浄するようにしているので、気化器を開閉することなくその内壁を洗浄することができ、異物(コンタミネーション)の反応室への混入が防止される。

【0128】本発明の第8の態様によれば、基本的には上記第7の態様と同様の効果が得られる。さらに、気化器内壁及び電極が、基板上に形成される薄膜と同一の材質の材料でコーティングされているので、スパッタエッチ洗浄が促進される。

【0129】本発明の第9の態様によれば、気化器と気化器から反応室までの配管とがすべて反応室上の恒温ボックス内に納められるので、システムがシンプル化され、熱効率が高められ、コストが低減される。

【0130】本発明の第10の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、成膜中の膜質が赤外吸収分光(FT-IR)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となり、このため高品質な薄膜が得られる。

【0131】本発明の第11の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、成膜中の膜質が蛍光X線(XRF)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となり、このため高品質な薄膜が得られる。

【0132】本発明の第12の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、成膜中の膜質が表面光吸収法(SPA)分析によりin situに分析されるので、薄膜の膜質のモニタリングが可能となり、成膜中における膜質制御が可能となり、このため高品質な薄膜が得られる。

【0133】本発明の第13の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、排気部に設けられた質量分析計(QMS)によりTHF、SR(DPM)2等のCVD原料からの分解生成物量が検出(モニタリング)されるので、原料供給量の異常等が即座に検知され、再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0134】本発明の第14の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、従来はC(カーボン)でつくられていたセセブタを耐酸化性の高いBNでつくるようにしたので、セセブタの劣化が抑制され、安定した再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0135】本発明の第15の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、従来はヒータ表面に設置していた熱電対をセブタ内に設けているので、基板に近い位置での温度モニタリングが可能となり、長期的に安定した再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0136】本発明の第16の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、拡散板にヒータが設けられ、拡散板の温度制御が可能となるので、いかなる成膜条件下においても、拡散板の温度を気化器の温度と一致させることができ、再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0137】本発明の第17の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、反応室内壁が二重構造とされ、その内部に冷却媒体が導入されるので、反応室内壁が冷却され、反応生成物等が反応室内壁で凝縮され、発塵が抑制され、このため長期的に安定した連続成膜が可能となる。

【0138】本発明の第18の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、反応室内壁がSiO₂で被覆されるので、反応生成物等が反応室内壁に付着しにくくなり、発塵が抑制され、長期的に安定した再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0139】本発明の第19の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、所定の回数薄膜形成が行われる毎にパブリックによりT E O Sが反応室内に供給され、これによって反応室内壁がSiO₂で被覆されるので、反応生成物等が反応室内壁に付着しにくくなり、発塵が抑制され、長期的に安定した再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0140】本発明の第20の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、所定の回数薄膜形成が行われる毎にパブリックによりH Fが反応室内に供給され、これによって反応室内壁が洗浄されるので、発塵が抑制され、長期的に安定した再現性のよい高品質な薄膜が得られる。

【0141】本発明の第21の態様によれば、基本的には上記第9の態様と同様の効果が得られる。さらに、反応室底部に交換可能な発塵抑制用メッシュが設けられるので、発塵が抑制され、長期的に安定した連続成膜が可能となる。

【図5】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図6】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図7】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図8】 質量分析計によるCVD原料の分析結果の一例を示す図である。

【図9】 CVD原料の赤外吸収スペクトルの測定結果の一例を示す図である。

【図10】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図11】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図12】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図13】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図14】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図15】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図16】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図17】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図18】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図19】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図20】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図21】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図22】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図23】 従来の液体原料用CVD装置の概略構成図である。

【符号の説明】

1 希釈ガス管、2 希釈ガス量調整器、3 接続管、4 気化器、5 液体原料容器、6 液体原料供給器、7 噴霧ノズル、7a 圧力露化用ノズル、8 加熱ヒータ、9 絞り部、10 原料ガス輸送管、11 加熱ヒータ、12 原料ガス供給孔、13 反応ガス供給管、14 加熱ヒータ、15 反応室、16 加熱ステージ、17 成膜基板、18 加圧管、20 質量分析計、21 FT-IR光源、22~25 KBr製窓、26 赤外吸収管、27 赤外光線、28 FT-IR分光器、29 FT-IR検知器、30~35 開閉バルブ、36 N₂ガス供給管、37 排気管、38 コ

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図2】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

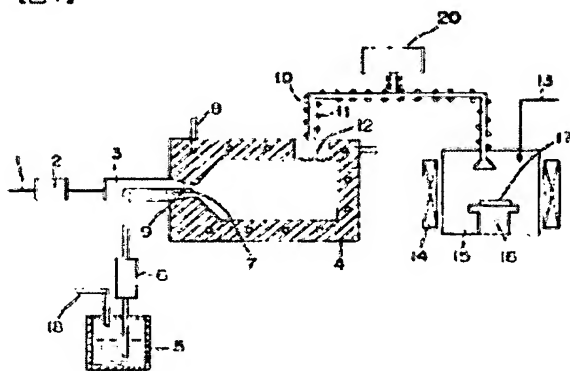
【図3】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

【図4】 本発明の一実施例を示すCVD装置の概略構成図である。

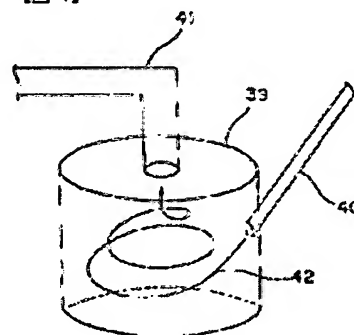
ンプレッサー、39 円筒形気化器、40 ノズル、41 原料ガス輸送管、42 キャリアガスと原料の混合器、43 内置板、44 洗浄液容器、45 加圧管、46~48 開閉バルブ、49 排気ポンプ、50 気化器下板、51 ヒータ、52 高周波用電源、53 気化器上板、54 加熱ヒータ、55 原料ガス輸送管、56 加熱ヒータ、57 放電ガス供給管、58 排気管、59 液体原料供給管、60~61 絶縁材、71 ベント側バルブ、72 反応室側バルブ、73 原料ガス用ベントライン、74 恒温ボックス、75 ミキサー、76 拡散板、77 セセプタ、78 リフレクタ、79 熱電対、80 IR光源、81 偏光子、82 IR光(p偏光)、83 IR光検知器、84

IR用窓(KBr等)、85 パージ用窒素ガス、86 カバー、87 X線管、88 連続X線、89 変換中の元素の特性X線、90 分光された特性X線、91 X線用窓(Be等)、92 分光結晶、93 検出器、94 コニオメータ、95 Xeランプ、96 p偏光、97 合成石英窓、98 光検出器、99 質量分析計(QMS)、100 オリフィス用加熱ヒータ、101 BN製セセプタ、102 熱電対、103 拡散板用ヒータ、104 冷却水、105 冷却水出口、106 冷却水入口、107 冷却水、108 反応室内量、109 パーリング用窒素ガス、110 TEOSパラー、111 APC、112 120℃保温配管、113 HF、114 発塵防止用メッシュ、

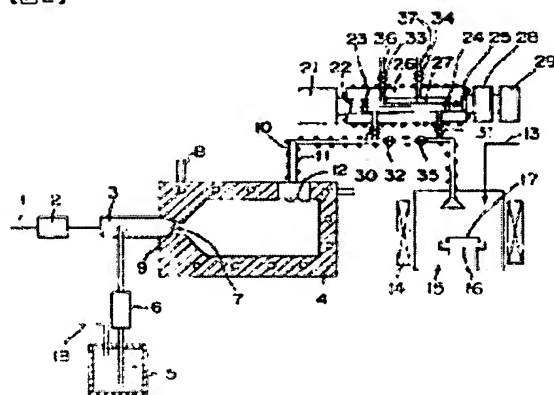
【図1】



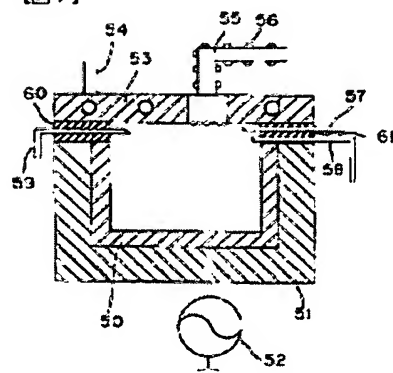
【図4】



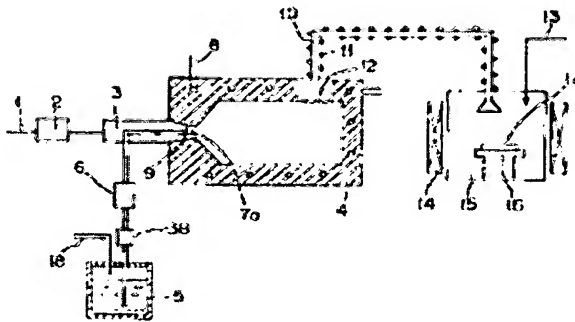
【図2】



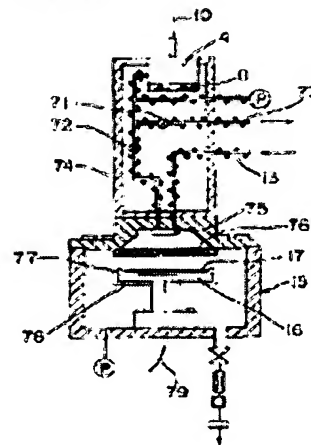
【図7】



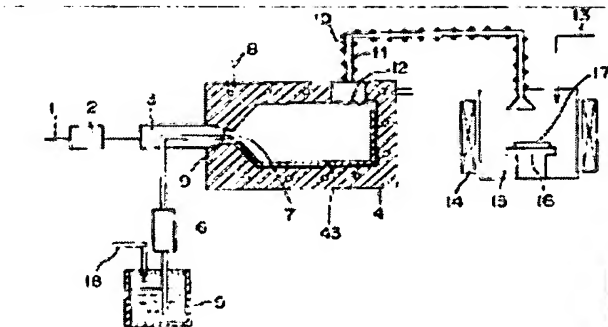
【圖 3】



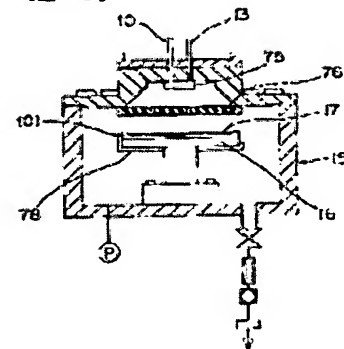
【附 10】



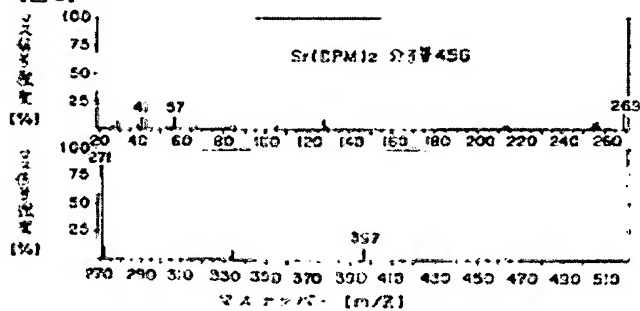
【5】



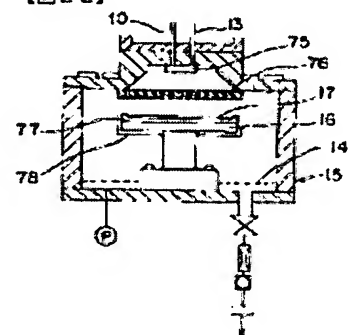
【☑ 15】



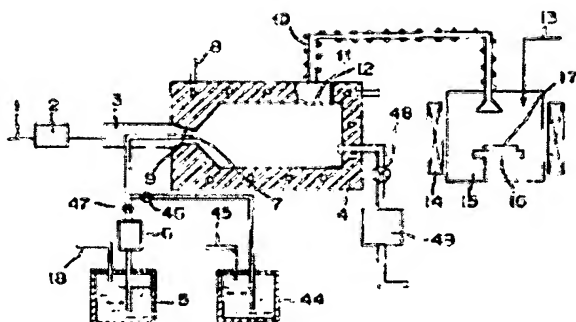
【☒ 8】



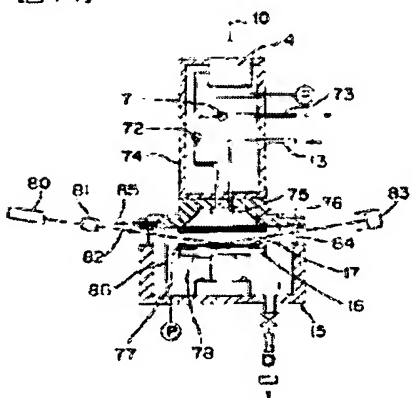
【圖 22】



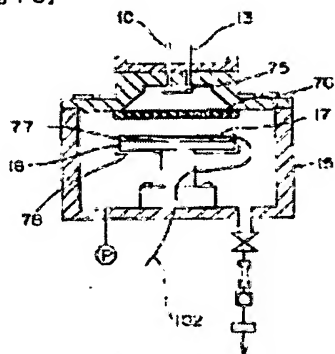
【図 6】



【図 11】

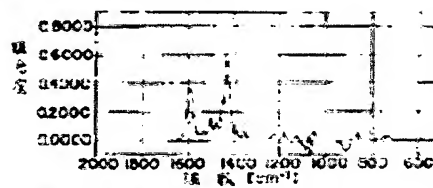


【図 16】

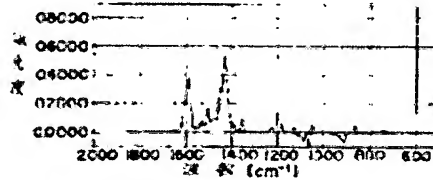


【図 9】

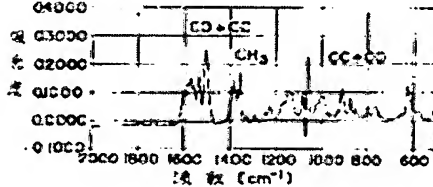
(a) Bu(DPM)₂/THF



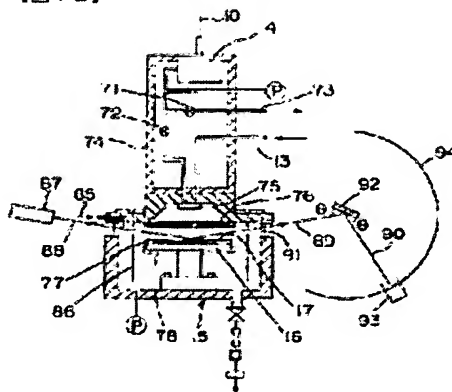
(b) Sr(DPM)₂/THF



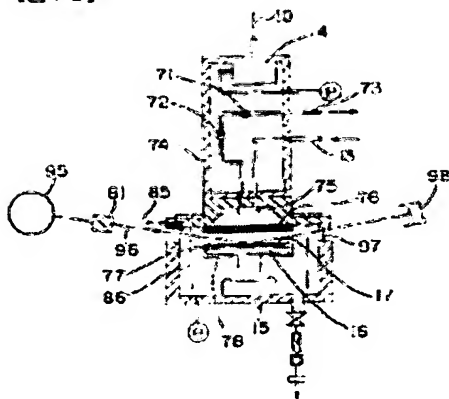
(c) Ti(DPM)₂/THF



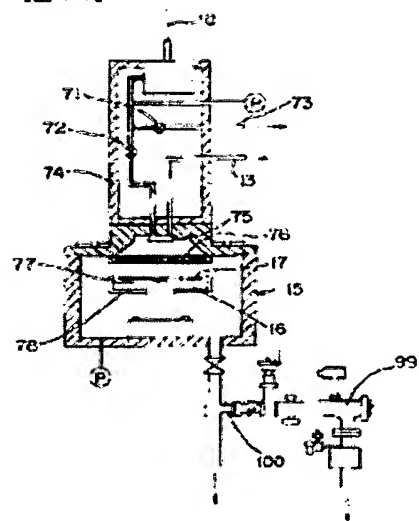
【図 12】



【図 13】

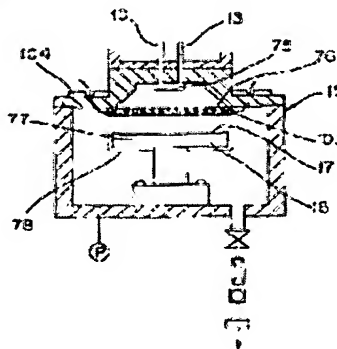


【図 14】

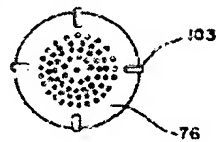


【図 17】

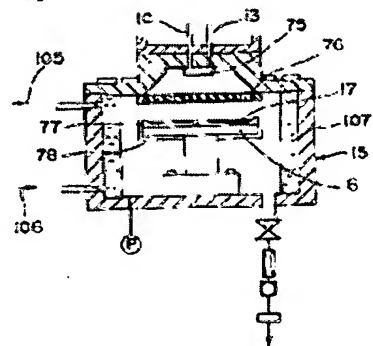
(a)



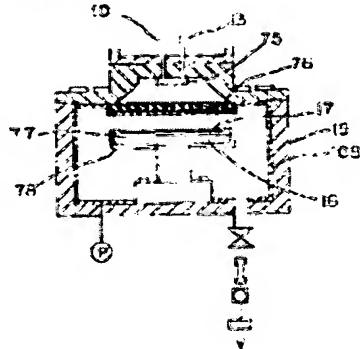
(b)



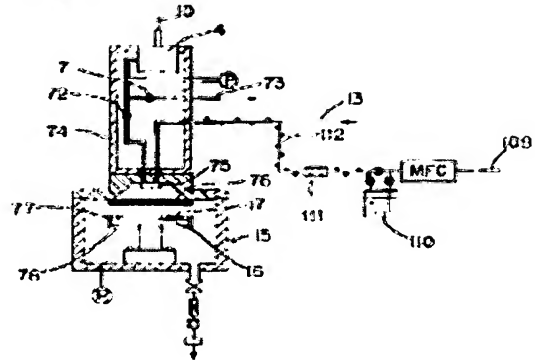
【図 18】



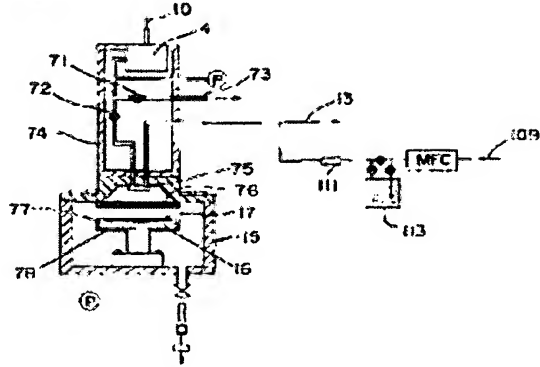
【219】



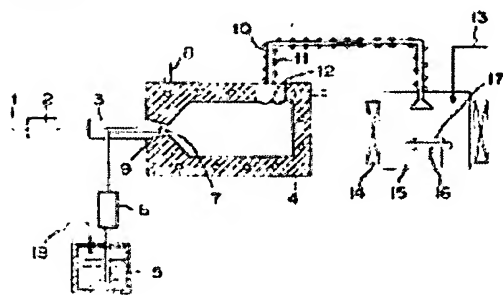
【220】



【221】



【223】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl.6 | 図別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------|---------|--------|-----|--------|
| H O 1 L | 21/205 | | | |
| | 21/316 | X | | |
| | 27/04 | | | |
| | 21/822 | | | |
| | 27/108 | | | |
| | 21/8242 | | | |

(72)発明者 結城 昭正
兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三
菱電機株式会社半導体基礎研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.